

① Int. Cl.

C 07 c 19/02
C 07 c 17/18

② 日本分類

16 B 21
16 B 210-12

③ 日本国特許庁

特 許 公 報

④ 特 許 出 願 公 告

昭49-34646

⑤ 公 告 昭和49年(1974)9月17日

発明の要 旨

(全2頁)

1

⑥ 塩化アルキルの固分式製造法

⑦ 特 願 昭44-79148

⑧ 出 願 昭44(1969)10月8日

⑨ 発 明 者 渡部三

川崎市西倉が丘1の17

同 工藤敏寛

富山県中新川郡立山町利田字金屋
1007

同 佐藤 隆

厚木市戸田2874

同 平島 隆彦

横浜市戸塚区瀬谷町4687

⑩ 出 願 人 北興化学工業株式会社

東京都中央区日本橋本町4の2

⑪ 代 理 人 弁 理 士 山下白

発明の詳細な説明

本発明は、飽和脂肪族一級アルコールと塩化水素とをアミン類またはその塩酸塩の存在下に反応させることを特徴とする塩化アルキルの製造法に関する。

塩化アルキル類は、例えばアルキルエトリル、アルキルアミン、アルキルベンゼン、アルキル金属化合物の出発原料として重要であり化学工業において広く用いられている。従来塩化アルキルの製造法は種々の方法が提案されているが、本発明方法の特徴とするところは触媒としてアミン類またはその塩酸塩を用い塩化アルキル異性体の生成を極度に抑制し高純度の塩化アルキルを工業的に安価に製造することにある。

従来塩化アルキルを製造する方法としてはアルコール濃硫酸とを反応した触媒(例えば塩化亜鉛、塩化カルシウム、塩化鉄等の金属塩化物)の存在下に反応させる方法、アルコール、濃硫酸および金属塩化物から製造する方法、相当するアルケンに塩化水素を付加させる方法等が知られている。

2

しかしこれらのいずれの方法においても目的生成物以外の塩化アルキル異性体が相当多量に副生する傾向があり、そしてこの異性体は物理化学的性質と近似しているため分離あるいは化学的処理により分離精製することが極めて困難である。また塩化アルキル異性体の副生の少ない触媒とすると反応によっても相当する臭化アルキルの合成に比べて塩化アルキルの合成においては非常に収率が低く、また副生する置換酸およびその他の腐蝕化合物との分離、精製操作を要する必要がある必ずしも有利な方法とは言えない。また近年アルケンと臭化水素を反応させ臭化アルキルを製造し、これに塩化水素を反応させ塩化アルキルを製造する方法も提案されているが異性体の副生を抑制することはできず操作も複雑である。しかるに本発明方法により塩化アルキルを合成する場合は塩化アルキル異性体の生成を極めて微量に抑えることができる。

本発明方法において用いられる触媒としては例えばトリジン、キノリン、ピペリジン、ジアルキルアミン、トリアルキルアミン、ジアルキルアミン、モノアルキルアミン等の芳香族あるいは脂肪族の第1級、第2級あるいは第3級アミン等が挙げられる。これらの触媒は単独または2種以上混合して使用することができる。

次に実施例および参考例を示し本発明を詳細に説明する。

実施例 1

n-オクタールアルコール280.4gおよびトリジン158gを1ℓの四角フラスコに入れ、攪拌しつつ塩化水素ガスを800ml/minの流量で約1時間通じトリジン塩酸塩をつくる。次いで反応物を加温し180℃に保ちながら塩化水素ガスが完全に吸収される速度(平均125ml/min)で6時間反応を行い塩化水素ガスの吸収が止つたところで反応を終了する。反応物は減圧下で蒸留し、留出した塩化オクタールと水とを分離し、塩化

(2)

特 公 第 4 9 - 3 4 6 4 6

オクテル層を水洗後分離すると塩化オクテル 283.5gを得る。

この塩化オクテルをガスクロマトグラフィーで分析した結果塩化n-オクテル98.28%、副生物として塩化sec-オクテル0.02%、ジオクテルエーテル0.55%および低沸点炭化水素1.2%であつた。原料オクテルアルコールより塩化n-オクテルの収率は98.6%である。

実施例 2

n-オクテルアルコール260.4gおよびキノリン260gを1ℓの四颈フラスコに入れ実施例1と同様にしてキノリン塩酸塩をつくる。以下同様に反応および蒸留操作を行い塩化オクテル281.0gを得る。

この塩化オクテルを実施例1と同様に分析した結果塩化n-オクテル98.74%、副生物として塩化sec-オクテル0.04%、ジオクテルエーテル0.42%および低沸点炭化水素0.8%であつた。原料オクテルアルコールより塩化n-オクテルの収率は98.2%である。

実施例 3

実施例2で行なつた反応蒸留後のキノリン塩酸塩の入つたフラスコに新たにn-オクテルアルコール260.4gを加え攪拌加熱し180℃に保ちながら塩化水素ガスを実施例1と同様に通じて反応を行ない塩化オクテル284.8gを得る。

この塩化オクテルを分析した結果塩化n-オクテル98.37%、副生物として塩化sec-オクテル0.02%、ジオクテルエーテル0.5%および低沸点炭化水素1.1%であつた。原料オクテルアルコールより塩化n-オクテルの収率は94.1%である。

実施例 4

sec-ドデシルアルコール186.8gとトリブチルアミン180gを1ℓの四颈フラスコに入れ攪拌しつつ塩化水素ガスを400ml/minの流速で約1時間通じトリブチルアミン塩酸塩をつくる。次いで反応物を加熱し145℃に保ちながら塩化水素ガスが完全に吸収される速度で5時間反

応を行なつた後反応物を減圧下で蒸去する。留出した塩化ドデシルと水とを分離し塩化ドデシル層を水洗後分離すると塩化ドデシル184.7gを得る。

この塩化ドデシルを分析した結果sec-ドデシル97.3%およびその他の不純物2.7%であつた。原料ドデシルアルコールより塩化sec-ドデシルの収率は92.8%である。

実施例 5

n-ヘキサデシルアルコール242.4gおよびキノリン180gを1ℓの四颈フラスコに入れた後実施例1と同様にして反応と蒸留操作を行ない塩化ヘキサデシル253.2gを得る。

この塩化ヘキサデシルを分析した結果塩化n-ヘキサデシル97.32%、副生物として塩化sec-ヘキサデシル0.05%、ジヘキサデシルエーテル1.13%および低沸点炭化水素1.1%であつた。原料ヘキサデシルアルコールより塩化n-ヘキサデシルの収率は94.0%である。

比較例 1

実施例1で触媒として用いたトリジンの代わりに塩化亜鉛を使用した以外は実施例1と同様に反応させ塩化オクテル284.8gを得る。

この塩化オクテルを分析した結果塩化n-オクテル74.4%、副生物として塩化sec-オクテル9.7%、ジオクテルエーテル18.7%および低沸点炭化水素8.2%であつた。原料オクテルアルコールより塩化n-オクテルの収率は66.2%である。

◎特許請求の範囲

1 飽和脂肪族一級アルコールと塩化水素とを反応させるに当り触媒としてアミン類またはその塩酸塩を存在させることを特徴とする塩化アルキルの固分式製造法。

◎引用文献

特 公 第 4 8 - 2 8 8 8 6

- 1 -

Extract from:

Japanese Unexamined Patent Application 49-34646

Example 1

5 Pyridine hydrochloride was prepared by placing n-octyl alcohol (260.4 g) and pyridine (158 g) in a 1 l four-necked flask and passing in hydrogen chloride gas at a flow rate of 800 ml/min for approximately 1 hour. The temperature of the reaction product was then raised and
10 reaction was carried out for 6 hours, maintaining the temperature at 130°C whilst hydrogen chloride gas was fed in at a rate (mean, 125 ml/min) whereby it was completely absorbed: the reaction was completed when absorption of hydrogen chloride gas ceased. The
15 reaction product was distilled under reduced pressure and separated into distilled octyl chloride and water; the octyl chloride was washed with water, after which it was separated and 283.5 g of octyl chloride were obtained.

20 The results of analysing the octyl chloride by means of gas chromatography were: n-octyl chloride, 98.23%; by-product sec-octyl chloride 0.02%; dioctyl ether, 0.55% and low boiling hydrocarbons, 1.2%. The yield of n-
25 octyl chloride from raw material octyl alcohol was 93.6%.

Example 2

30 Quinoline hydrochloride was prepared in a similar manner to Example 1, placing n-octyl alcohol (260.4 g) and quinoline (250 g) in a 1 l four-necked flask. Octyl chloride (281.0 g) was obtained in a similar manner by carrying out a reaction and distillation operation in a similar manner to that below.

35 The results of analysis of the octyl chloride carried out in a similar manner to that in Example 1 were: n-octyl chloride, 98.74%; sec-octyl chloride by-product; 0.04%, dioctyl ether, 0.42%; and low boiling

- 2 -

hydrocarbons, 0.8%. The yield of n-octyl chloride from the raw material octyl alcohol was 93.2%.

Example 3

5 A reaction was carried out in a similar manner to Example 1 by adding fresh n-octyl alcohol (260.4 g) to a flask wherein quinoline hydrochloride had been placed after the reaction and distillation carried out in Example 2, the flask was stirred and heated and
10 hydrogen chloride gas was fed in whilst the temperature was maintained at 130°C: octyl chloride (284.3 g) was obtained.

The results of analysis of the octyl chloride were: n-
15 octyl chloride, 98.37%; sec-octyl chloride by-product, 0.02%; dioctyl ether, 0.5%; and low boiling hydrocarbons, 1.1%. The yield of n-octyl chloride from the raw material octyl alcohol was 94.1%.

Example 4

Tributylamine hydrochloride was prepared by introducing
sec-dodecyl alcohol (186.3 g) and tributylamine (180 g) into a 1 l four-necked flask and supplying hydrogen
25 chloride gas at a rate of 400 ml/min, with stirring for approximately 1 hour. The temperature of the reaction product was then raised and reaction was carried out for 5 hours, maintaining the temperature at 145°C, at a rate whereby there was complete absorption of hydrogen
chloride gas, after which the reaction product was
30 distilled under reduced pressure. The distillate separated into dodecyl chloride and water layers, the dodecyl chloride layer was washed with water, after which it was separated, when 194.7 g of dodecyl chloride was obtained.

35 The results of analysis of the dodecyl chloride were: sec-dodecyl chloride, 97.3% and impurities other than this, 2.7%. The yield of sec-dodecyl chloride from the raw material sec-dodecyl alcohol was 92.3%.

- 3 -

Example 5

n-Hexadecyl alcohol (242.4 g) and quinoline (130 g) were introduced into a 1 l 4-necked flask, after which a reaction and distillation operation were carried out in a similar manner to those in Example 1: 253.2 g of hexadecyl chloride were obtained.

The results of analysis of the hexadecyl chloride were: n-hexadecyl chloride, 97.82%; by-product sec-hexadecyl chloride, 0.05%; dihexadecyl ether, 1.13%; and low boiling hydrocarbons, 1.1%. The yield of n-hexadecyl chloride from the raw material hexadecyl alcohol was 94.0%.

Comparative Example 1

A reaction was carried out in a similar manner to Example 1, with the exception that zinc chloride was used instead of the pyridine which was employed as a catalyst in Example 1: 264.3 g of octyl chloride were obtained.

The results of analysis of the octyl chloride were: n-octyl chloride, 74.4%; by-product sec-octyl chloride, 8.7%; dioctyl ether, 13.7%; and low boiling hydrocarbons, 3.2%. The yield of n-octyl chloride from the raw material octyl alcohol was 66.2%.

